

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 963 982 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
15.12.1999 Patentblatt 1999/50

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07D 333/20**, C07D 307/14,  
C07D 207/335, C07D 345/00,  
A61K 7/13

(21) Anmeldenummer: 99101072.9

(22) Anmeldetag: 25.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

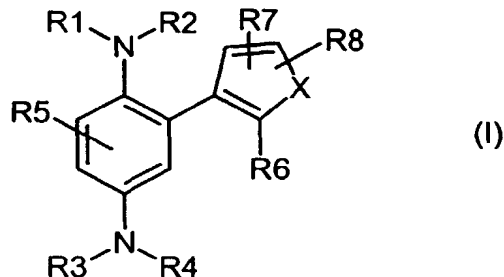
(71) Anmelder:  
**Wella Aktiengesellschaft  
64295 Darmstadt (DE)**

(30) Priorität: 19.03.1998 DE 19812058

(72) Erfinder:  
• **Braun, Hans-Jürgen, Dr.**  
3182 Überstorf (CH)  
• **Chassot, Laurent, Dr.**  
1724 Praroman (CH)

(54) **Neue Diaminobenzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

(57) p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 0 963 982 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue p-Diaminobenzol-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zum Färben von Keratinfasern.

[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und

Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne

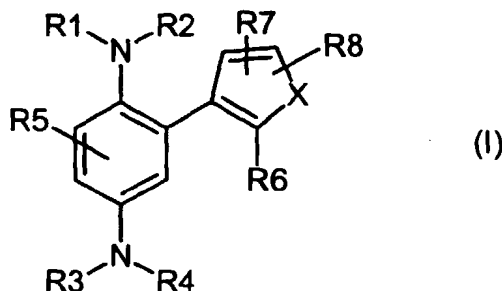
Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

[0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen.

[0005] Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderungen in besonderem Masse erfüllen.

[0006] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß neue p-Diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achthgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-Gruppe ist;

R7 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer Hydro-

xygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercapto-  
gruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-  
Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-  
gruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder  
einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-  
Gruppe sind;

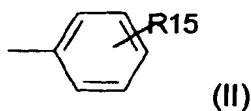
R<sub>9</sub> gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer  
Acetylgruppe ist;

R<sub>10</sub> gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder  
einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R<sub>12</sub> gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R<sub>14</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,  
einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R<sub>15</sub> gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist.

[0008] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

2,5-Diamino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-(3-thienyl)ben-  
zol; 2-Amino-5-dimethylamino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-dimethylamino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydro-  
xyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-  
hydroxyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydro-  
xyethyl)methylamino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-  
dihydroxypropyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-  
di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-thienyl)benzol; 2-  
Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(3-  
thienyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(3-thie-  
nyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(3-thie-  
nyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-  
(3-thienyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-(3-furyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-  
dimethylamino-(3-furyl)benzol; 5-Amino-2-dimethylamino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(3-  
furyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(3-furyl)ben-  
zol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(3-furyl)benzol;  
5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-furyl)benzol; 5-  
Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-furyl)ben-  
zol; 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(3-furyl)ben-  
zol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(3-furyl)ben-  
zol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(3-furyl)benzol; 5-  
Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(3-furyl)benzol; 5-  
Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(3-furyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-  
methylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-dimethylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-dimethylamino-(pyrrol-  
3-yl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-3-  
yl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-3-  
yl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-  
(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypro-  
pyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-2-di(2,3-dih-  
droxypropyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-Amino-  
2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-  
Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 5-  
Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-3-yl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(pyrrol-3-yl)ben-

BNSDOCID: <EP\_\_0963982A2 | >

55

thyl)amino-(4-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-thienyl)-benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-thienyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-furyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-furyl)benzol und 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(5-(2-hydroxyethyl(imino))methylen-3-furyl)benzol.

**[0009]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5, R6, R7 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R7 gleich Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl (insbesondere R6=R7=Wasserstoff) ist.

**[0010]** Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen:

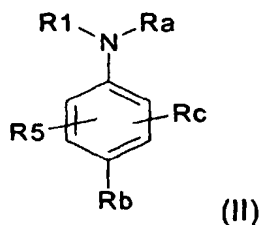
2,5-Diamino-1-(5-chlor-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-acetyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(pyrrol-3-yl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-formyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-formyl-3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-nitropropenyl)-3-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-hydroxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-pyrrolidinomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(dimethylaminoethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-ethoxypropyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(methoxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-trifluormethyl-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-methoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(O,N-dimethyl-hydroxylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2,4-dimethoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-phenoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxyphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy-butyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-3-fluor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-(1-phenyl-ethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-furyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-pyridyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-morpholinomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-4-benzyl-piperazinomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-carboxamid-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-diethylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(pyridin-4-yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-morpholino-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(1-(2-hydroxyethyl))propylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-cyclopropylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, N-(2-[[4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl]-amino]-ethyl)-acetamid, 2,5-Diamino-1-(4-cyclohexylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-propylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(o-tolyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-cyclohexyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2,6-dimethyl-morpholino)methyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-piperidino)methyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-(1-hydroxyethyl)phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-methylmercapto-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-isopropyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-pentylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(dibutyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-isopropylaminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(N-Cyclopropylmethyl-N-propyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy)piperidinomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(fluorenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-Dimethylamino-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(indanyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-fluor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-methyl-piperazino)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-tert-butyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-chlor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(napht-1-yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 4-[[4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl]-amino]-benzoesäure-methyl-ester und 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol, wobei das 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol besonders bevorzugt ist.

**[0011]** Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphor-

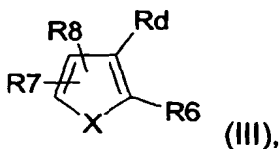
säure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0012] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Entweder a) durch eine Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) katalysierte Kupplung eines substituierten Benzols der Formel (II)



mit einer Heteroarylverbindung der Formel (III)



worin

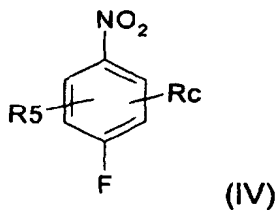
Ra die Bedeutung einer Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel „Protective Groups“ in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird,

Rb die Bedeutung NR1Ra oder NO<sub>2</sub> hat,

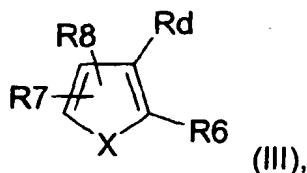
Rc die Bedeutung Halogen und Rd die Bedeutung B(OH)<sub>2</sub> beziehungsweise Rc die Bedeutung B(OH)<sub>2</sub> und Rd die Bedeutung Halogen hat, und

X, R1, R5, R6, R7 und R8 die in Formel (I) genannte Bedeutung haben, und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe oder Abspaltung der Schutzgruppe und Reduktion der Nitrogruppe;

oder b) durch eine Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) katalysierte Kupplung eines substituierten Benzols der Formel (IV)

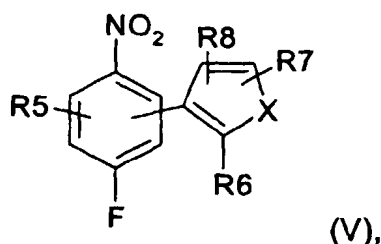


mit einer Heteroarylverbindung der Formel (III)



worin

Rc die Bedeutung Halogen und Rd die Bedeutung  $B(OH)_2$  beziehungsweise Rc die Bedeutung  $B(OH)_2$  und Rd die Bedeutung Halogen hat, und X, R5, R6, R7 und R8 die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben, anschließende Substitution des so erhaltenen substituierten Benzols der Formel (V)



mit einem Amin der Formel  $HNR_1R_2$ ,  
worin  $R_1, R_2$  die in Formel (I) genannte Bedeutung haben, und Reduktion der Nitrogruppe.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Die Verbindungen der Formen (I) weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der nachfolgend beschriebenen Färbemittel, auf.

**[0014]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) enthalten.

**[0015]** Das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

**[0016]** Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Aminophenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-



methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

**[0017]** Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

**[0018]** Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

**[0019]** Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß vorhanden sind.

**[0020]** Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4'-imino-3"-methyl-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

**[0021]** Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

**[0022]** Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

**[0023]** Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolin-derivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

**[0024]** Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit

Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

**[0025]** Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

**[0026]** Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3-bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbtintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

**[0028]** Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiele 1: Synthese von 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)-benzolen (Allgemeine Synthesevorschrift)

#### A. Synthese von 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol

**[0029]** 15,65 g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriumhydroxide und 250 ml Trifluortoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben.

Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

#### B. Synthese von 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)-benzolen

**[0030]** 3,3 g (0,01 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A und 0,013 mol der entsprechenden Borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 40 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 15 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugegropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0031]

Verwendete Borsäure: Thiophen-3-borsäure  
 Ausbeute: 2,0 g (75 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	45,64	4,60	10,64
gefunden:	45,55	4,66	10,64

C. Synthese von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure

[0032] Die N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure werden durch Umsetzung von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-brombenzol mit tert-Butyllithium und Trimethylborate dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von J. M. Tour und J. J. S. Lamba in J. Am. Chem. Soc. 1994, 116 Seite 11723 beschrieben.

D. Synthese von 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)-benzolen und 2,5-Diamino-1-(3-furyl)-benzol

[0033] 0,035 g (0,0001 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-1-phenylborsäure aus Stufe C und 0,00015 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,005 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,000005 mol) und 0,13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petroläther/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0034]

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-4-methylthiophen  
 Ausbeute: 0,025 g (90 % der Theorie)  
 Masspektren M<sup>+</sup> 205 (100)

b. 2,5-Diamino-1-(2-chlor-3-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0035]

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-2-chlorthiophen  
 Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)  
 Masspektren M<sup>+</sup> 225 (100)

c. 2,5-Diamino-1-(4-(4-nitropropenyl)-3-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0036]

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-5-(2-nitropropenyl)thiophen  
 Ausbeute: 0,025 g (70 % der Theorie)

Masspektren  $MH^+$  276 (100)

d. 2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol-dihydrochlorid

5 [0037]

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-furan

Ausbeute: 0.025 g (90 % der Theorie)

Masspektren  $MH^+$  175 (100)

10

e. 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0038]

15

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-5-formylthiophen

Ausbeute: 0.025 g (71 % der Theorie)

Masspektren  $MH^+$  219 (100)

E. Synthese von 2,5-Diamino-1-(4-aminomethyl-3-thienyl)-benzolen

20

[0039] 0,030 g (0,0001 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-1-(4-(4-formyl-3-thienyl)benzol aus Stufe D.e und 0,00015 mol des entsprechenden Amins werden in Methanol gelöst und mit  $NaBH_4$  reduziert.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

25

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zuge tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

30

a. 2,5-Diamino-1-(4-(2-hydroxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0040]

Verwendetes Amin: Ethanolamin

35

Ausbeute: 0.025 g (67 % der Theorie)

Masspektren  $M^+$  264 (100)

b. 2,5-Diamino-1-(4-pyrrolidinomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

40

[0041]

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Ausbeute: 0.025 g (65 % der Theorie)

Masspektren  $MH^+$  274 (100)

45

c. 2,5-Diamino-1-(4-(dimethylaminoethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0042]

50

Verwendetes Amin: Dimethylaminoethylamin

Ausbeute: 0.025 g (57 % der Theorie)

Masspektren  $M^+$  291 (100)

d. 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

55

[0043]

Verwendetes Amin: 2-Methoxy-5-chloranilin

Ausbeute: 0.025 g ( 53 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  360 (100)

e. 2,5-Diamino-1-(4-(3-ethoxypropyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0044]

Verwendetes Amin: 3-Ethoxypropylamin  
Ausbeute: 0.025 g (60 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  306 (100)

f. 2,5-Diamino-1-(4-(methoxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol -dihydrochlorid

[0045]

Verwendetes Amin: Methoxyethylamin  
Ausbeute: 0.025 g (64 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  278 (100)

g. 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0046]

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxyanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 54 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  356 (100)

h. 2,5-Diamino-1-(4-(4-trifluormethyl-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0047]

Verwendetes Amin: 4-Trifluormethyl-benzylamin  
Ausbeute: 0.025 g (54 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  378 (100)

i. 2,5-Diamino-1-(4-(3-methoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0048]

Verwendetes Amin: 3-Methoxyanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 57 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  326 (100)

j. 2,5-Diamino-1-(4-(O,N-dimethyl-hydroxylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0049]

Verwendetes Amin: O,N-Dimethylhydroxylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  264 (100)

k. 2,5-Diamino-1-(4-(2,4-dimethoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0050]

Verwendetes Amin: 2,4-Dimethoxy-5-chloranilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 50 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  390 (100)

l. 2,5-Diamino-1-(4-(4-phenoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0051]

5 Verwendetes Amin: 4-Phenoxyanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 50 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  388 (100)

m. 2,5-Diamino-1-(4-(2-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0052]

10 Verwendetes Amin: 2-Diphenylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 52 % der Theorie)  
15 Masspektren  $MH^+$  372 (100)

n. 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxybenzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0053]

20 Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxybenzylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 52 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  370 (100)

o. 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxyphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0054]

30 Verwendetes Amin: 4-Methoxyanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 50 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  326 (100)

p. 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy-butyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0055]

35 Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-butylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 62 % der Theorie)  
40 Masspektren  $MH^+$  292 (100)

q. 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-3-fluor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0056]

45 Verwendetes Amin: 4-Methoxy-3-fluor-anilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  344 (100)

r. 2,5-Diamino-1-(4-(4-(1-phenyl-ethyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0057]

50 Verwendetes Amin: 1-Phenyl-ethylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 58 % der Theorie)  
55 Masspektren  $MH^+$  324 (100)

s. 2,5-Diamino-1-(4-(2-furyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0058]

5 Verwendetes Amin: 2-Furylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 61 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  300 (100)

t. 2,5-Diamino-1-(4-(2-pyridyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0059]

10 Verwendetes Amin: 2-Aminopyridin  
Ausbeute: 0.025 g ( 56 % der Theorie)  
15 Masspektren  $MH^+$  297 (100)

u. 2,5-Diamino-1-(4-morpholinomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0060]

20 Verwendetes Amin: Morpholin  
Ausbeute: 0.025 g ( 63 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  290 (100)

25 v. 2,5-Diamino-1-(4-4-benzyl-piperazinomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0061]

30 Verwendetes Amin: 4-Benzyl-piperazin  
Ausbeute: 0.025 g ( 47 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  379 (100)

w. 2,5-Diamino-1-(4-(3-carboxamid-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0062]

35 Verwendetes Amin: 3-Amino-benzamid  
Ausbeute: 0.025 g ( 56 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  339 (100)

40 x. 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0063]

45 Verwendetes Amin: N-methyl-N-phenylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 59 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  310 (100)

y. 2,5-Diamino-1-(4-diethylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0064]

50 Verwendetes Amin: Diethylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 65 % der Theorie)  
55 Masspektren  $MH^+$  276 (100)

z. 2,5-Diamino-1-(4-(pyridin-4-yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0065]**

5 Verwendetes Amin: 4-Aminomethyl-pyridin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  311 (100)

a'. 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

10

**[0066]**

Verwendetes Amin: 3,5-Dimethoxy-benzylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 52 % der Theorie)  
 15 Masspektren  $MH^+$  370 (100)

b'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-morpholino-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0067]**

20

Verwendetes Amin: 4-Morpholinoanilin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 47 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  381 (100)

c'. 2,5-Diamino-1-(4-(1-(2-hydroxyethyl))propylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

25

**[0068]**

Verwendetes Amin: 1-(2-Hydroxyethyl)propylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 62 % der Theorie)  
 30 Masspektren  $MH^+$  292 (100)

d'. 2,5-Diamino-1-(4-cyclopropylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0069]**

35

Verwendetes Amin: Cyclopropylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 68 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  260 (100)

40

e'. N-(2-([4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl]-amino)-ethyl)-acetamide-dihydrochlorid**[0070]**

45 Verwendetes Amin: 2-Aminoethylacetamid  
 Ausbeute: 0.025 g ( 60 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  305 (100)

f'. 2,5-Diamino-1-(4-cyclohexylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

50

**[0071]**

Verwendetes Amin: Cyclohexylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 60 % der Theorie)  
 55 Masspektren  $MH^+$  302 (100)



g'. 2,5-Diamino-1-(4-propylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0072]

5 Verwendetes Amin: propylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  262 (100)

h'. 2,5-Diamino-1-(4-(o-tolyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

10

[0073]

Verwendetes Amin: 2-Methylanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 59 % der Theorie)  
15 Masspektren  $MH^+$  310 (100)

i'. 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-cyclohexyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0074]

20

Verwendetes Amin: N-methyl-N-cyclohexylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 59 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  316 (100)

j'. 2,5-Diamino-1-(4-(2,6-dimethyl-morpholino)methyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0075]

Verwendetes Amin: 2,6-Dimethyl-morpholin  
Ausbeute: 0.025 g ( 58 % der Theorie)  
30 Masspektren  $MH^+$  318 (100)

k'. 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-piperidino)methyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

35 [0076]

Verwendetes Amin: 3,5-Dimethyl-piperidin  
Ausbeute: 0.025 g ( 59 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  340 (100)

40

l'. 2,5-Diamino-1-(4-(3-(1-hydroxyethyl)phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0077]

45 Verwendetes Amin: 3-(1-Hydroxyethyl)anilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  340 (100)

m'. 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

50

[0078]

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethyl-anilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 58 % der Theorie)  
55 Masspektren  $MH^+$  324 (100)

n'. 2,5-Diamino-1-(4-(3-methylmercapto-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0079]**

5 Verwendetes Amin: 3-methylmercaptoanilin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  342 (100)

o'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

10 **[0080]**

Verwendetes Amin: 4-Amino-biphenyl  
 Ausbeute: 0.025 g ( 52 % der Theorie)  
 15 Masspektren  $MH^+$  372 (100)

p'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-isopropyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0081]**

20 Verwendetes Amin: 4-Isopropyl-anilin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 56 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  338 (100)

q'. 2,5-Diamino-1-(4-pentylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0082]**

Verwendetes Amin: Pentylamin  
 30 Ausbeute: 0.025 g ( 63 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  290 (100)

r'. 2,5-Diamino-1-(4-(dibutyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

35 **[0083]**

Verwendetes Amin: Dibutylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 57 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  332 (100)

s'. 2,5-Diamino-1-(4-isopropylaminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0084]**

45 Verwendetes Amin: Isopropylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 67 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  262(100)

t'. 2,5-Diamino-1-(4-(N-Cyclopropylmethyl-N-propyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

50 **[0085]**

Verwendetes Amin: N-Cyclopropylmethyl-propylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 59 % der Theorie)  
 55 Masspektren  $MH^+$  316 (100)

u'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy)piperidinomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0086]

5      Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 60 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  304 (100)

v'. 2,5-Diamino-1-(4-(fluorenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

10

[0087]

15      Verwendetes Amin: 2-Amino-fluoren  
 Ausbeute: 0.025 g ( 51 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  384 (100)

w'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-Dimethylamino-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0088]

20

Verwendetes Amin: 4-Dimethylamino-anilin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 52 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  339 (100)

25      x'. 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0089]

30      Verwendetes Amin: 3,5-Dimethyl-anilin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 58 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  324 (100)

y'. 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

35      [0090]

Verwendetes Amin: 4-methoxy-benzylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  340 (100)

40

z'. 2,5-Diamino-1-(4-(indanyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0091]

45      Verwendetes Amin: 1-Amino-indan  
 Ausbeute: 0.025 g ( 56 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  336 (100)

a". 2,5-Diamino-1-(4-(3-fluor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

50

[0092]

55      Verwendetes Amin: 3-Fluor-benzylamin  
 Ausbeute: 0.025 g ( 57 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  328 (100)

**b". 2,5-Diamino-1-(4-(benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0093]**

5 Verwendetes Amin: Benzylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 60 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  310 (100)

**c". 2,5-Diamino-1-(4-(4-methyl-piperazino)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0094]**

10 Verwendetes Amin: 4-Methylpiperazin  
Ausbeute: 0.025 g ( 56 % der Theorie)  
15 Masspektren  $MH^+$  303 (100)

**d". 2,5-Diamino-1-(4-(4-tert-butyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0095]**

20 Verwendetes Amin: 4-tert-Butylanilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 54 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  352 (100)

**e". 2,5-Diamino-1-(4-(2-chlor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0096]**

25 Verwendetes Amin: 2-chlor-benzylamin  
Ausbeute: 0.025 g ( 55 % der Theorie)  
30 Masspektren  $MH^+$  344 (100)

**f". 2,5-Diamino-1-(4-(naph-1-yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0097]**

35 Verwendetes Amin: 1-Aminomethylnaphtalen  
Ausbeute: 0.025 g ( 53 % der Theorie)  
40 Masspektren  $MH^+$  360 (100)

**g". 2,5-Diamino-1-(4-(phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0098]**

45 Verwendetes Amin: Anilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 62 % der Theorie)  
Masspektren  $MH^+$  296 (100)

**h". 2,5-Diamino-1-(4-(4-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0099]**

50 Verwendetes Amin: 4-Chlor-anilin  
Ausbeute: 0.025 g ( 57 % der Theorie)  
55 Masspektren  $MH^+$  330 (100)

i". 4-[[4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl]-amino]-benzoesäure-methyl-ester dihydrochlorid**[0100]**

- 5 Verwendetes Amin: 4-Amino-benzoesäure-methylester  
 Ausbeute: 0.025 g ( 54 % der Theorie)  
 Masspektren  $MH^+$  354 (100)

**Beispiel 2: Synthese von 2-N-substituierten 2-Amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzolen (Allgemeine Synthesevorschrift)**

10

A. Synthese von 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol

**[0101]** 1,75 g (0,01 mol) 1-Chlor-2-fluoro-5-nitrobenzol und 0,013 mol Thiophen-3-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst.

- 15 Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

- 20 Es werden 1,24 g (56 % der Theorie) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol mit einem Schmelzpunkt von 65 °C erhalten.

B. Synthese von 2-N-substituierten 2-Amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzolen

**[0102]** 0,56 g (0,0025 mol) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol aus Stufe A und 5 ml des entsprechenden Amins werden in 5 ml Ethanol gelöst.

- 25 Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 50 g Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethanol (50:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

- 35 a. 2-Dimethylamino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

**[0103]**

- Verwendetes Amin: Dimethylamin  
 40 Ausbeute: 0,27 g (36 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 232 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

45

CHN-Analyse:			
(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 5)	% C	% H	% N
berechnet:	49,48	5,54	9,61
gefunden:	48,77	5,84	9,46

50

b. 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**[0104]**

55

- Verwendetes Amin: Pyrrolidin  
 Ausbeute: 0,55 g (69 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 205 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	52,99	5,72	8,83
gefunden:	52,00	5,77	8,60

**c. 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0105]**

Verwendetes Amin: Diethanolamin  
 Ausbeute: 0,14 g (16 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,86	5,74	7,97
gefunden:	47,33	5,74	7,90

**d. 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0106]**

Verwendetes Amin: Ethanolamin  
 Ausbeute: 0,5 g (42 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	46,91	5,25	9,12
gefunden:	46,45	5,43	9,13

**e. 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid**

**[0107]**

Verwendetes Amin 2-Methoxyethylamin  
 Ausbeute: 0,50 g (42 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OS)	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	5,65	8,72
gefunden:	48,24	6,43	8,38

f. 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0108]

Verwendetes Amin 2,3-Dihydroxypropylamin

Ausbeute: 0,35 g (30 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OS)	% C	% H	% N
berechnet:	46,3	5,38	8,31
gefunden:	44,08	6,07	8,00

**Beispiel 3:** Synthese von 2,5-Diamino-4-methyl-1-(3-thienyl)-benzol

[0109] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methyl-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-3-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst.

Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °C hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-  
tropt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 2,1 g (76 % der Theorie)

CHN-Analyse:			
(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,66	5,09	10,11
gefunden:	48,18	5,57	9,62

**Beispiel 4:** Synthese von 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(3-thienyl)-benzol

[0110] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methoxy-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-3-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der

Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °C hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-  
tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 1,8 g (62 % der Theorie)

CHN-Analyse:			
(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OS)	% C	% H	% N
berechnet:	45,06	4,81	9,55
gefunden:	44,98	4,86	9,50

#### Beispiele 5 bis 13: Haarfärbemittel

[0111] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,0125 mol	Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 1
0,0125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

[0112] 30 g der oben beschriebenen Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40° C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
6	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino-ani-solsulfat	dunkelblau
7	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-benzol	dunkelblond
8	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol	dunkelblond
9	2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-benzol	blond



Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhalten Färbung
10	2-Pyrrolidino-5-amino-1-(3-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino-anisolsulfat	blau
11	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
12	2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino-anisolsulfat	blau
13	2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(3-thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-benzol	blond

## Beispiele 14 bis 21: Haarfärbemittel

[0113] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,0000125 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 2
0,0000125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2
0,01g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ethanol
0,003 g	Ascorbinsäure
ad 1,0 g	Wasser

[0114] 1 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
14	2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol *2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol-amino-anisolsulfat	dunkelblau
15	2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol *2HCl	Resorcin	dunkelblond
16	2,5-Diamino-1-(2-chlor-3-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
17	2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol *2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol-amino-anisolsulfat	dunkelblau
18	2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol *2HCl	Resorcin	dunkelblond
19	2,5-Diamino-1-(4-(2-hydroxyethyl)amino-methyl -3-thienyl)-benzol *2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol-amino-anisolsulfat	blau

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhalten Färbung
20	2,5-Diamino-1-(4-propylaminomethyl-3-thienyl)-benzol *2HCl	Resorcin	blond
21	2,5-Diamino-1-(4-(phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol *2HCl	Resorcin	blond

**Beispiel 22: Haarfärbemittel**

[0115] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,160 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,160 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
0,137 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,100 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	2-Amino-5-methyl-phenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0116] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine blonde Färbung erhalten.

**Beispiel 23: Haarfärbemittel**

[0117] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,320 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,300 g	5-Amino-2-methylphenol
0,600 g	4-Amino-3-methylphenol
0,600 g	4-Amino-phenol
0,100 g	$\alpha$ -Naphtol
0,200 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol

(fortgesetzt)

0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

**[0118]** 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine rote Färbung erhalten.

#### Beispiel 24: Haarfärbemittel

**[0119]** Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,320 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
0,090 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,030 g	3-Aminophenol
0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

**[0120]** 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

#### Beispiel 25: Haarfärbemittel

**[0121]** Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,320 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
0,050 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol

(fortgesetzt)

0,030 g	3-Aminophenol
0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0122] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

#### Beispiel 26: Haarfärbemittel

[0123] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,220 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,100 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,004 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4-Amino-3-methylphenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0124] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

**Beispiel 27: Haarfärbemittel**

[0125] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,220 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,100 g	4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,015 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0126] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

**Beispiel 28: Haarfärbemittel**

[0127] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,320 g	2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol*2HCl
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,015 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

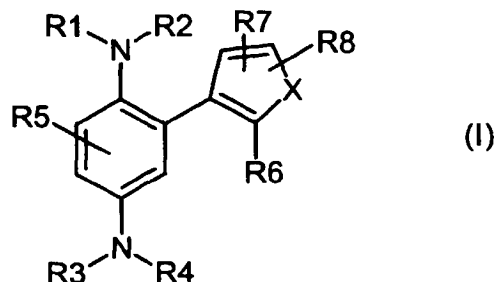
[0128] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Ein-

wirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

[0129] Alle Gewichtsangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

## 5 Patentansprüche

### 1. p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I)



worin

**X** gleich Sauerstoff, Schwefel, Seien oder N-R9 ist;

**R1, R2, R3 und R4** unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

**R5** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

**R6** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> -Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-Gruppe ist;

**R7 und R8** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylamino-gruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -G(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-Gruppe sind;

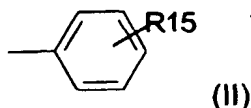
**R9** gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-gruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

**R10** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

**R11, R13 und R16** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

**R12** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

**R14, R17 und R18** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

2. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.

3. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.

4. p-Diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R7 gleich Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl ist.

5. p-Diaminobenzol-Derivate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R7 und R6 gleich Wasserstoff sind.

6. p-Diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-(5-chlor-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-acetyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(pyrrol-3-yl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-formyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-formyl-3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(5-methyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-nitropropenyl)-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-furyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-hydroxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-pyrrolidinomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(dimethylaminoethyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3-ethoxypropyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(methoxyethyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-trifluormethyl-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3-methoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(O,N-dimethyl-hydroxylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2,4-dimethoxy-5-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-phenoxy-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethoxybenzyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxyphenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy-butyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-methoxy-3-fluor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-(1-phenyl-ethyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-furyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2-pyridyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-morpholinomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-4-benzyl-piperazinomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3-carboxamid-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-diethylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(pyridin-4yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-morpholino-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(1-(2-hydroxyethyl))propylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-cyclopropylaminomethyl-3-thienyl)benzol; N-(2-((4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl)-amino)-ethyl)-acetamid; 2,5-Diamino-1-(4-cyclohexylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-propylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(o-tolyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(N-methyl-N-cyclohexyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(2,6-dimethyl-morpholino)methyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-piperidino)methyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3-(1-hydroxyethyl)phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3,4-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(3-methylmercapto-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-diphenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-isopropyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-pentylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(dibutyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-isopropylaminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(N-Cyclopropylmethyl-N-propyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-hydroxy)piperidinomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(fluorenyl)aminomethyl-3-thienyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(4-Dimethylamino-phenyl)aminomethyl-

3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3,5-dimethyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-methoxy-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(indanyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(3-fluor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-methyl-piperazino)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-tert-butyl-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(2-chlor-benzyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(naphth-1-yl-methyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(4-(4-chlor-phenyl)aminomethyl-3-thienyl)-benzol, 4-[[4-(2,5-Diamino-phenyl)-thiophen-2-ylmethyl]-amino]-benzoesäuremethyl-ester und 2,5-Diamino-1-(3-thienyl)benzol.

7. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.
9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.
10. Mittel einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es außer dem 1,4-Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Oxidationsfärbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.,
12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen direkt-ziehenden Farbstoff enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 aufweist.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels oder einer Emulsion vorliegt.



15. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.

5

10

15

20

25

30

35

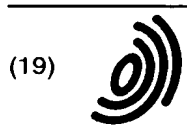
40

45

50

55





Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 963 982 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C07D 333/20**, C07D 307/52,  
C07D 207/335, C07D 345/00,  
A61K 7/13

(43) Veröffentlichungstag A2:  
15.12.1999 Patentblatt 1999/50

(21) Anmeldenummer: **99101072.9**

(22) Anmeldetag: **25.01.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

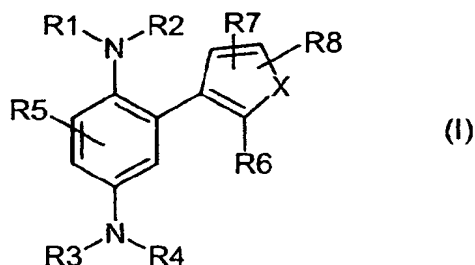
(71) Anmelder:  
**Wella Aktiengesellschaft**  
**64295 Darmstadt (DE)**

(30) Priorität: **19.03.1998 DE 19812058**

(72) Erfinder:  
• **Braun, Hans-Jürgen, Dr.**  
**3182 Überstorf (CH)**  
• **Chassot, Laurent, Dr.**  
**1724 Praroman (CH)**

(54) **Neue Diaminobenzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

(57) p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 0 963 982 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99101072.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
A	US 4149848 A (BUGAUT et al.) 17 April 1979, Anspruch 1, Formel. --	1-15	C07D333/20 C07D307/52 C07D207/335 C07D345/00 A61K7/13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 202 (C-713), 25 April 1990 & JP 02 042014 A (KAO CORP) 13 Februar 1990, Zusammenfassung. --	1-15	
A	US 5019130 A (FLOOD) 28 Mai 1991, Anspruch 1, Formel (I). --	1-15	
P,A	US 5876464 A (LIM et al.) 02 März 1999, Ansprüche. --	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)
P,A	EP 0891765 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB COMPANY) 20 Januar 1999, Anspruch 1, Formel I, Anspruch 16. --	1-15	C07D A61K
A	US 3644399 A (WYETH, J. et al.) 22 Februar 1972, Absatz 1, Formel (I). ----	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlussdatum der Recherche 01-12-2000	Prüfer MULLER-HIEL
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503 03 82

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR: EP 99101072.9

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der EPIDOS-INPADOC-Datei am 06.12.00. Diese Angaben dienen zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführte Patendokumente			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US	A	4149848	17-04-1979	DE	A1	2827658	18-01-1979	
				DE	B2	2827658	21-05-1981	
				DE	C3	2827658	15-04-1982	
				FR	A1	2395021	19-01-1979	
				FR	B1	2395021	21-03-1980	
				GB	A	1601187	28-10-1981	
				JP	A2	54011241	27-01-1979	
JP	A2	2042014	13-02-1990			none		
US	A	5019130	28-05-1991	CA	AA	2011455	03-05-1991	
US	A	5876464	02-03-1999	EP	A1	937713	25-08-1999	
				JP	A2	11269143	05-10-1999	
EP	A2	891765	20-01-1999	US	A	5851237	22-12-1998	
EP	A3	891765	05-01-2000					
US	A	3644399	22-02-1972	AT	B	304516	10-01-1973	
				BE	A	732689	07-11-1969	
				CH	A	532036	15-02-1973	
				CH	A	555824	15-11-1974	
				CH	A	566313	15-09-1975	
				DE	A	1923306	20-11-1969	
				ES	A1	366842	01-04-1971	
				FR	A5	2007998	16-01-1970	
				GB	A	1271082	19-04-1972	
				IE	B	32790	28-11-1973	
				IL	A0	32091	25-06-1969	
				IL	A1	32091	28-02-1973	
				IT	A	1061790	30-04-1983	
				JP	B4	50013262	19-05-1975	
				LU	A	58551	21-08-1969	
				NL	A	6906988	11-11-1969	
				NL	B	166399	16-03-1981	
				NL	C	166399	17-08-1981	
				PH	A	10154	07-09-1976	
				PL	P	80134	30-08-1975	
				SE	B	367822	10-06-1974	

Bezüglich näherer Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamtes, Nr. 12/82.

THIS PAGE BLANK (USPTO)